

学校编码: 10384

密级\_\_\_\_\_

学号: 20520060153209

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

直接甲醇燃料电池钯修饰膜的  
微结构与性能

Microstructures and Performance of Pd-modified  
Membranes in Direct Methanol Fuel Cells

张 璐

指导教师姓名: 张颖 教授

程璇 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩日期: 2010 年 6 月

2010 年 5 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年    月    日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

## 摘要

直接甲醇燃料电池具有燃料易储运、能量密度高、电池结构简单、易管理等特点，被广泛地应用于便携式电源。甲醇渗透是制约其发展的一个重要因素，甲醇渗透不仅浪费燃料，而且在阴极侧产生混合电位，降低电池性能。目前还无法找到可以完全替代商用 Nafion 膜的阻醇膜。因此，有必要对阻醇材料进行深入的研究，为进一步优化膜的结构与性能提供科学依据。Pd 修饰膜具有良好的阻醇能力和质子电导率，但有关其阻醇和质子传输机理仍不清楚。本论文采用等离子活化-溅射和浸渍还原的方法，制备出一系列 Pd 修饰 Nafion112 膜，并与 SPEEK 膜的阻醇性能比较，利用 HRTEM、STEM、XPS、Raman 等技术详细分析了 Pd 修饰膜的微结构和化学组成，并将 Pd 修饰膜装配到单电池中进行电池性能测试，考察了 Pd 修饰膜的稳定性。

结果表明：与 Nafion112 膜相比，等离子活化-溅射法、浸渍还原法制备的 Pd 修饰膜，以及与 Nafion112 膜形成的各种双层复合膜的单位厚度甲醇渗透量分别降低了 5%、39%和 32% ~ 51%，而质子电导率几乎没有影响；浸渍还原法制备的 Pd 修饰膜以纳米 Pd 颗粒均匀分布在膜中，Pd 颗粒大小从几纳米到几十纳米，形成具有复杂三维结构的金属团簇，并以晶态的 Pd 金属、Pd 氢化物和非晶态 Pd 氧化物的形式共存。当甲醇浓度为  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，表面涂覆 Nafion 溶液的 Pd 修饰膜的电池最佳功率密度可达  $126\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，增加甲醇浓度，Pd 修饰膜的电池性能与 Nafion112 膜相近。比较单电池运行前后 Pd 修饰膜的结构与组成，运行后膜中的 Pd 颗粒发生迁移，特别是阴极的 Pd 随阴极出水排出，阻醇作用主要来源于阳极的 Pd，电池长时间运行，阴极侧的高电位致使 Pd 修饰膜中 Pd 流失严重，但 Pd 修饰膜的热稳定性没有变化。

基于浸渍还原 Pd 修饰膜中 Pd 的三维金属团簇结构，结合 Nafion 膜的离子团簇网络模型，提出了 Pd 修饰膜的分子结构。一个 Pd 金属团簇填充在膜的多个离子团簇中，此金属团簇限制了水和甲醇的迁移，参与质子传导，催化 Pd 表面的质子转换反应。Pd 氢化物作为质子导体，保证了 Pd 修饰膜的高电导率。

**关键词：**甲醇渗透 Pd 修饰膜 Pd 金属团簇 Pd 迁移

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

Direct methanol fuel cell (DMFC) has advantages of high power density, easy to carrying and storage, simple cell structure and convenient to managing, and has become one of the most promising candidates as power sources in portable electronic products. However, methanol crossover is one of the major problems that impedes the commercial development of DMFC, which not only wastes fuels but also produces mixed potential in cathode and lowers cell performance. At present, it is difficult to find a methanol inhibition membrane to completely substitute commercial Nafion membranes. Therefore, it is necessary to investigate methanol inhibition materials more deeply in order to provide scientific basis for further optimizing membrane structure and performance. Pd-modified membranes exhibit great methanol inhibition and proton conductivity, however, the mechanisms of methanol inhibition and proton conduction remain unclear. In this work, a series of Pd-modified Nafion112 membranes were prepared by plasma activation-sputtering and impregnation-reduction, and compared with SPEEK membranes for methanol inhibition. Microstructures and chemical compositions were analysed in detail using HRTEM, STEM, XPS, Raman techniques, at the same time the Pd-modified membranes were assembled into single cells for examinations of cell performance and membrane stability.

The experimental results showed that methanol permeability in unit thickness of Pd-modified membranes prepared by plasma activation-sputtering, impregnation-reduction and various bilayer composite membranes with Nafion112 decreased by 5%, 39% and 32% ~ 51%, respectively, while little effect on proton conductivity. The Pd nanoparticles uniformly distributed in the Pd-modified membranes prepared by impregnation-reduction, and their sizes ranged from several nanometers to tens of nanometers, some nanoparticles formed metallic clusters with a complicated three-dimensional structure. Those nanoparticles were in the forms of

crystallized metallic Pd, Pd hydride and amorphous Pd oxides. The best cell power density was achieved to be  $126\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  for the Pd-modified membranes when methanol concentration was  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , while the cell performance of the Pd-modified membranes were almost not changed compared to Nafion112 upon further increasing methanol concentrations. Comparisons in microstructures and compositions of the Pd-modified membranes before and after the single cell tests revealed that the Pd nanoparticles migrated after cell testing, especially the Pd nanoparticles in the cathode which exhausted with cathodic water, thus methanol inhibition was mainly provided by the Pd nanoparticles in the anode. During the durability tests, the Pd nanoparticles in the Pd-modified membranes lost seriously because of high potential in the cathode, however, the thermal stability of the Pd-modified membranes was virtually unchanged.

Based on the three-dimensional metallic cluster structure of the Pd nanoparticles in the Pd-modified membranes prepared by impregnation-reduction, combined with an ionic cluster network model of Nafion membranes, the molecular structure of Pd-modified membranes was proposed. One metallic cluster of Pd nanoparticles was filled in several ionic clusters of Nafion membranes, they not only limit migration of water and methanol, but also participate proton conduction, catalyse proton transfer reaction on Pd surface. The Pd hydride was proton conductor, therefore, high proton conductivity of the Pd-modified membranes could be maintained.

**Keywords:** methanol crossover, Pd-modified membrane, metallic cluster of Pd nanoparticles, Pd migration

# 目 录

摘 要 .....	I
Abstract .....	II
第一章 引 言 .....	1
1.1 直接甲醇燃料电池用质子交换膜的特点 .....	2
1.1.1 直接甲醇燃料电池简介 .....	2
1.1.2 质子交换膜 .....	2
1.2 甲醇渗透的原因和影响 .....	4
1.3 阻醇方法研究进展 .....	4
1.3.1 阳极气体扩散层结构优化 .....	5
1.3.2 新型阻醇膜 .....	6
1.3.3 商用 Nafion 膜改性 .....	8
1.3.4 耐甲醇阴极催化剂 .....	19
1.4 质子交换膜表征方法概述 .....	19
1.4.1 质子电导率 .....	20
1.4.2 甲醇渗透率 .....	22
1.4.3 Pd 修饰 Nafion 膜结构组成表征 .....	23
1.5 本工作的研究意义、目标和内容 .....	25
1.6 本工作的创新点 .....	26
第二章 实验试样、装置与方法 .....	27
2.1 实验试样 .....	27
2.1.1 半电池和模拟电池的材料及组件 .....	27
2.1.2 单电池的材料及组件 .....	27
2.1.3 化学试剂及气体 .....	28
2.1.4 Nafion 膜的处理 .....	28
2.1.5 钯改性膜的制备 .....	29
2.1.6 TEM 样品的制备 .....	29



<b>2.2 实验装置及测试步骤.....</b>	<b>30</b>
2.2.1 工作电极.....	30
2.2.2 单电池构造.....	31
2.2.3 热压模具.....	31
2.2.4 半电池电化学测试.....	32
2.2.5 甲醇渗透测试.....	33
2.2.6 电导率测试.....	34
2.2.7 单电池测试.....	34
<b>2.3 表征方法和仪器、实验参数.....</b>	<b>35</b>
2.3.1 结构分析.....	35
2.3.2 表面形貌及成分分析.....	35
2.3.3 性能测试.....	37
<b>第三章 实验结果 .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1 不同燃料的电化学性能考察.....</b>	<b>39</b>
3.1.1 不同燃料.....	39
3.1.2 甲醇氧化行为.....	41
<b>3.2 阻醇膜的表征.....</b>	<b>49</b>
3.2.1 等离子活化-溅射法制备的 Pd 修饰膜.....	49
3.2.2 浸渍还原法制备的 Pd 修饰膜 .....	53
3.2.3 磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 膜 .....	63
3.2.4 双层复合膜.....	65
3.2.5 Pd 修饰膜的特性研究 .....	69
<b>3.3 浸渍还原制得 Pd 修饰膜的电池性能.....</b>	<b>83</b>
3.3.1 单电池性能.....	83
3.3.2 电池运行前后 Pd 修饰膜的特性研究 .....	93
<b>3.4 本章小结.....</b>	<b>102</b>
<b>第四章 结果讨论 .....</b>	<b>103</b>
<b>4.1 Pd 修饰膜阻醇机理.....</b>	<b>103</b>
4.1.1 Pd 的微结构分析 .....	103
4.1.2 Pd 的化学组成 .....	107
4.1.3 阻醇机理及质子传导.....	108

4.2 Pd 修饰膜稳定性初步分析.....	113
4.2.1 电池性能.....	113
4.2.2 电池运行中的 Pd 迁移 .....	118
4.3 本章小结.....	120
第五章 结论 .....	121
第六章 对未来研究工作的建议 .....	122
攻读博士期间发表的论文 .....	123
参考文献 .....	124
致谢 .....	144

厦门大学博硕士论文摘要库

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>II</b>
<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Characteristics of proton exchange membrane (PEM) for DMFC.....</b>	<b>2</b>
1.1.1 Brief introduction of DMFC .....	2
1.1.2 PEM .....	2
<b>1.2 Causes and influences of methanol crossover.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Research progresses in methanol inhibition methods.....</b>	<b>4</b>
1.3.1 Structure optimization of anode gas diffusion layer .....	5
1.3.2 New methanol inhibition membranes .....	6
1.3.3 Modifications of commercial Nafion membranes .....	8
1.3.4 Methanol tolerance cathode catalyst.....	19
<b>1.4 Characterization methods of PEM.....</b>	<b>19</b>
1.4.1 Proton conductivity .....	20
1.4.2 Methanol permeability .....	22
1.4.3 Structure and composition characterizations of Pd-modified membranes..	23
<b>1.5 Research significance, objects and contents of this work.....</b>	<b>25</b>
<b>1.6 Creative achievements of this work.....</b>	<b>26</b>
<b>Chapter 2 Materials, Apparatus and Methods.....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 Materials.....</b>	<b>27</b>
2.1.1 Materials and components of half cell and simulated cell.....	27
2.1.2 Materials and components of single cell.....	27
2.1.3 Chemical reagents and gases .....	28
2.1.4 Treatments of Nafion membranes .....	28
2.1.5 Preparations of Pd-modified membranes.....	29
2.1.6 Preparations of TEM samples .....	29

<b>2.2 Apparatus and methods.....</b>	<b>30</b>
2.2.1 Working electrode .....	30
2.2.2 Configuration of single cell .....	31
2.2.3 Hot pressing mould .....	31
2.2.4 Electrochemical tests of half cell .....	32
2.2.5 Methanol crossover tests .....	33
2.2.6 Proton conductivity tests .....	34
2.2.7 Single cell tests .....	34
<b>2.3 Characterization methods and instruments .....</b>	<b>35</b>
2.3.1 Structure analysis .....	35
2.3.2 Surface morphology and composition analyses.....	35
2.3.3 Performance testing .....	37
<b>Chapter 3 Experimental Results .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1 Examinations of fuel electrochemical performance.....</b>	<b>39</b>
3.1.1 Different fuels .....	39
3.1.2 Methanol oxidation behaviors.....	41
<b>3.2 Characterization of methanol inhibition membranes.....</b>	<b>49</b>
3.2.1 Pd-modified membranes by plasma activation-sputtering.....	49
3.2.2 Pd-modified membranes by impregnation-reduction .....	53
3.2.3 SPEEK membranes .....	63
3.2.4 Bilayer composite membranes .....	65
3.2.5 Characteristics of Pd-modified membranes .....	69
<b>3.3 Cell performance of Pd-modified membranes.....</b>	<b>83</b>
3.3.1 Single cell performance .....	83
3.3.2 Characteristics of membranes before and after cell testing .....	93
<b>3.4 Summary.....</b>	<b>102</b>
<b>Chapter 4 Discussion of Results .....</b>	<b>103</b>
<b>4.1 Methanol inhibition of Pd-modified membranes.....</b>	<b>103</b>
4.1.1 Microstructure analysis of Pd .....	103
4.1.2 Chemical compositions of Pd .....	107
4.1.3 Mechanisms of methanol inhibition and proton conduction.....	108

4.2 Preliminary analysis in stability of Pd-modified membranes.....	113
4.2.1 Cell performance.....	113
4.2.2 Pd migration during cell testing.....	118
4.3 Summary.....	120
<b>Chapter 5 Conclusions .....</b>	<b>121</b>
<b>Chapter 6 Suggestions for Future Works .....</b>	<b>122</b>
<b>Publications .....</b>	<b>123</b>
<b>References.....</b>	<b>124</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>144</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

## 第一章 引言

燃料电池作为一种化学能转化为电能的装置,是 William Grove 于 1839 年最早发明的,它可以说是最古老的电能转换装置之一。然而,那时的原始能源非常丰富、廉价,燃料电池的发展就缺少了动力。在 20 世纪初期,由于对电能需求的增加,化学能转化为电能变得更重要。近一二十年来,世界人口增加、能源紧张、环境污染等问题日趋明显,已经使全球人类觉醒。人类必须在不影响环境和可持续发展的前提下解决能源问题。

燃料电池可以帮助人类减少对原始能源的依赖性,减少污染物排放。燃料电池按电解质的不同,可分为五类:碱性燃料电池(AFC)、磷酸型燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)和质子交换膜燃料电池(PEMFC)。AFC 虽然可以提供非常高的功率密度,但需要除去燃料和氧化剂气流中的微量  $\text{CO}_2$ ,防止电解质反应成无导电能力的固体碱式碳酸盐。PAFC 不可能提供高的功率密度,但可在输出量每瓦的基础上参与价格竞争。MCFC 和 SOFC 在高温工作条件下可提供稳定的能量,但 MCFC 有腐蚀性,易挥发,寿命较短,启动时间较长,SOFC 的工作温度高达  $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 。PEMFC 具有寿命长、启动迅速、室温工作、比功率大等优点,但价格昂贵。由于固体电解质体系可以避免对腐蚀溶液的控制,所以 SOFC 和 PEMFC 更受研究者偏爱。PEMFC 由于其良好的应用前景,如用于电动汽车、便携式电源等,各国研究者开展了大量的研究工作。

PEMFC 根据燃料的不同可分为氢氧燃料电池和直接甲醇燃料电池(DMFC)。以氢气为阳极燃料的氢氧燃料电池已经部分达到商业化程度,所有的应用都依赖于稳定且经济的高纯氢源<sup>[1]</sup>,如何制氢、储氢和运输氢气是制约其发展的主要因素,尤其是储氢。与氢氧燃料电池相比,以甲醇为阳极燃料的直接甲醇燃料电池具有燃料价格低廉、来源丰富、易储运、补充方便,电池结构简单、易管理,能量密度高,噪音低,红外信号弱等优点,可广泛应用于便携式电源,如手机、笔记本电脑、摄像机等,军事领域,如单兵作战系统、潜艇等,辅助动力电源,如汽车、铁路列车的空调电源等。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库